Verarbeitung von Kupfer-Blei-Legierungen auf elektrolytischem Wege

Von der
Technischen Hochschule zu Breslau
zur
Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Otto Kühle
aus Oschersleben

Spezialdruckerei für Dissertationen Dr. Hermann Eschenhagen K.-G., Ohlau i. Schl.

W330.

Referent: Professor Dr.-Ing. V. Tafel
Korreferent: Professor E. Diepschlag

Tag der Abgabe: 28. November 1930
Tag der mündlichen Prüfung: 23. Februar 1931

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung: Entstehung der Legierung und ihre bisherige Verarbeitungsmöglichkeit	5
I. Elektrolytische Verarbeitungsmöglichkeiten von Legierungen	6
1. Beide Metalle bilden in dem Elektrolyten lösliche Salze	6
2. Ein Metall bildet ein im Elektrolyten lösliches, das andere ein unlösliches Salz	7
a. Bildung von Deckschichten auf der Anode wird durch Verwendung von asymmetrischem Wechselstrom vermieden	8
b. Bildung von Deckschichten auf der Anode wird durch Hinzufügung solcher Anionen zum Elektrolyten vermieden, die mit dem die Deckschichten verursachenden Metall lösliche Salze bilden	10
II. Elektrolytische Verarbeitung des Rotmetalles	11
1. Versuchsanordnung	11
a. Elektrolysenbehälter, Elektroden, Laugenbewegung	11
b. Stromquelle, Stromregulierung	12
c. Vorkehrungen zum Messen der Stromstärke, Badspannung und Anodenpotentiale	12
2. Feststellung der notwendigen Bestandteile des Elektrolyten	13
a. Einfluß der freien Schwefelsäure	14
b. Einfluß von Nitrationen	15
c. Einfluß von Sulfat- und Nitrationen	16
d. Einfluß von Sulfat, Nitrat- und Wasserstoffionen	18
e. Einfluß von Kupfer-, Sulfat- und Nitrationen	19
f. Einfluß von Kupfer-, Sulfat-, Nitrat- und Wasserstoffionen	21
3. Feststellung der erforderlichen Konzentration für die als notwendig erkannten Elektrolytbestandteile	23
a. n $CuSO_4$, 3/2 n H_2SO_4, 1/2 n HNO_3	24
b. n $CuSO_4$, n H_2SO_4, n HNO_3	25
4. Wirtschaftliche Betrachtungen	27
III. Anhang: In größerem Maßstabe durchgeführte Versuche zur Verbesserung des Verfahrens	28
1. Versuchsanordnung	28
a. Elektrolysenbehälter, Elektroden, Laugenbewegung	28
b. Stromquelle, Stromregulierung	28
c. Vorkehrungen zum Messen der Stromstärke, Strommenge und Badspannung	28
2. Maßnahmen zur weiteren Verminderung der Passivitätserscheinungen in dem nitrathaltigen Elektrolyten	29
a. Einfluß von überlagertem Wechselstrom	29
b. Einfluß von Stromunterbrechung	30
c. Einfluß von Erschütterung der Anode	30
d. Einfluß von Erwärmung des Elektrolyten	31
Schluß: Zusammenfassung	31
Literaturverzeichnis	33

Einleitung.

In Bleihütten, die Altblei und Weichbleiaschen verarbeiten, wird häufig ein Werkblei erschmolzen, das 3 bis 4% Cu enthält. Durch einen anschließenden Seigerprozeß kristallisieren aus dem flüssigen Metallbade bei allmählichem Abkühlen die sogenannten Kupferschlicker aus, die aus einer kupferreichen Bleilegierung bestehen und mit Lochkellen abgeschöpft werden. Es bleiben dabei 0,1 bis 0,3% Cu im Blei zurück. Die Kupferschlicker werden nun durch wiederholtes Seigern von dem größten Teile des noch darin befindlichen Bleies befreit.

Nach Untersuchungen von Heycock und Neville (5)[1] weist nun das System Blei-Kupfer zwischen 60 und 16% Cu beim Erstarrungspunkte von 953° eine Mischungslücke auf. Alle Legierungen, deren Zusammensetzung zwischen diesen Gehalten liegt, trennen sich daher in zwei Schichten, von denen die obere 60 und die untere 16% Cu enthält. Es ist deshalb im Großbetriebe nicht möglich, das Kupfer durch wiederholtes Seigern weiter als bis auf 60% anzureichern. Die auf diese Weise gewonnene Legierung mit etwa 60% Cu und 40% Pb wird in Formen gegossen und nach ihrer Farbe Rotmetall genannt.

Bisher gab es nun kein geeignetes Verfahren, dies Metall zu verarbeiten. Eine Trennung durch Verschmelzen mit Bleiglanz oder Bleistein, um das Kupfer an Schwefel zu binden und in einem Stein anzusammeln, würde unwirtschaftlich sein.

Die Verarbeitung auf Kupfer durch Raffination im Flammofen ist aber wegen der großen Menge von entstehenden Bleioxyden, die den Herd stark angreifen, recht langwierig und kostspielig.

Günstiger wäre es wohl, das Rotmetall im Konverter auf Kupfer zu verblasen. Es müßte dazu aber Eisen oder ein an-

1) Die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf das Literaturverzeichnis am Schluß.

derer Brennstoff zugeschlagen werden, um die für das Verfahren notwendige Temperatur zu erzielen. Die sich bildenden Bleioxyde müßten in einer Gasreinigungsanlage aufgefangen werden. Die Konverter der meisten Kupferhütten sind aber häufig nicht mit einer dafür ausreichenden Kondensationsanlage ausgestattet. Außerdem würden die Bleihütten beim Verkauf eines derartigen Zwischenproduktes keinen angemessenen Preis erzielen. Sie wären also genötigt, für die Verarbeitung des Rotmetalles eine besondere, kostspielige Anlage mit Konverter, Kompressor und Flugstaubgewinnungsanlage zu errichten, die sich kaum amortisieren und verzinsen würde.

I. Elektrolytische Verarbeitungsmöglichkeiten.

Wesentlich einfacher als die erwähnten Verfahren würde sich indessen die Verarbeitung des Rotmetalles auf elektrolitischem Wege gestalten, wenn sich deren Durchführbarkeit als möglich erweisen würde. Die Legierung wird zu dem Zweck in Form von Anodenplatten gegossen und in einem geeigneten Elektrolyten durch den elektrischen Strom zerlegt. Für die Durchführung dieser Arbeitsweise gibt es nun verschiedene Möglichkeiten.

1. Beide Metalle bilden in dem Elektrolyten lösliche Salze.

Es kann ein Elektrolyt verwendet werden, in dem beide Metalle lösliche Salze erzeugen. In diesem wird zwar zunächst nur das unedlere Metall — im vorliegenden Falle das Blei — durch den Strom in Lösung gebracht. Sobald aber die Oberfläche der Anoden bis zu einem gewissen Grade daran verarmt ist, löst sich unter dem Einflusse des Stromes auch das Kupfer, das sich dann infolge seines edleren Potentiales an den Kathoden am leichtesten wieder abscheidet. Dadurch wird nun die Konzentration der Kupferionen im Elektrolyten vermindert, während die der Bleiionen zunimmt. Die Folge davon ist, daß auch das Blei an den Kathoden gefällt wird. Um dies zu vermeiden, muß daher eine Vorkehrung getroffen werden, wie sie beim Dietzel-Verfahren (4) für Kupfersilberlegierungen oder beim Hybinetteverfahren (4)

für Nickelkupferlegierungen üblich ist. Die Bäder werden bei diesen Prozessen durch Diaphragmen in Anoden- und Kathodenräume geteilt. Der Anolyt, der beide Legierungsmetalle gelöst enthält, wird aus dem Bade herausgeführt und in Laugebehältern mit Granalien des unedleren Metalles in Berührung gebracht. Infolge des eintretenden Zementationsvorganges wird das edlere Metall vollständig ausgefällt, während eine äquivalente Menge des unedleren in Lösung geht. Der auf diese Weise regenerierte Elektrolyt fließt nun in die Kathodenräume, in denen ein Teil seiner Kationen elektrolytisch niedergeschlagen wird. Dann tritt er durch das Diaphragma in die Anodenräume, wo die beiden Legierungsmetalle in Lösung gehen. Damit nun aber keine Jonen des edleren Metalles in die Kathodenräume gelangen, muß der Katholyt mit einer Geschwindigkeit durch die Poren des Diaphragmas hindurchdringen, die größer ist als die Wanderungsgeschwindigkeit der Jonen. In dem vorliegenden Falle würde auf diese Weise durch Zementation mit Bleigranalien aus dem erwärmten Anolyten Zementkupfer gewonnen, während an den Kathoden Blei niedergeschlagen würde. Ein schwefelsaurer Elektrolyt käme für dies Verfahren nicht in Frage, weil das Blei nicht darin löslich ist. Wohl ließe sich aber eine salpetersaure Lauge verwenden; aus dieser scheidet sich das Blei jedoch nicht als dichter Kathodenüberzug ab, sondern in Form loser Kristalle, die den Betrieb sehr erschweren. Dagegen würde aus einem kieselfluorwasserstoffsauren oder borfluorwasserstoffsauren Elektrolyten, in dem sich beide Metalle anodisch lösen, ein gutes Kathodenblei zu erzielen sein. Indessen ist die Verwendung von Diaphragmen für die Elektrolyse immer mit Schwierigkeiten verknüpft, und das erhaltene Zementkupfer müßte noch einem Raffinationsverfahren unterworfen werden. Es wurde daher nicht weiter untersucht, ob dieser Vorschlag technisch durchführbar ist.

2. Ein Metall bildet ein im Elektrolyten lösliches, das andere ein unlösliches Salz.

Eine andere Möglichkeit der elektrolytischen Trennung von Blei und Kupfer besteht nun darin, das eine Metall in den Anodenschlamm überzuführen und das andere an der

Kathode abzuscheiden. Nicht gangbar ist indessen der Weg, das Kupfer in metallischer Form im Anodenschlamm anzusammeln und das Blei kathodisch zu fällen. Denn es würde bei der stark überwiegenden Menge des Kupfers nicht zu vermeiden sein, daß sich auch dies Metall löst und die Kathoden verunreinigt. Es bleibt daher nur die Möglichkeit, einen solchen Elektrolyten zu verwenden, der das Blei in ein unlösliches Salz überführt und dadurch von der kathodischen Abscheidung ausschließt, während sich das Kupfer im Elektrolyten löst und als Kathodenmetall gewonnen wird. Zu einem solchen Verfahren ist der für die elektrolytische Kupferraffination gebräuchliche Elektrolyt am geeignetsten, der aus etwa 100 g/l freier Schwefelsäure und 125 g/l Kupfervitriol besteht. In diesem wird das Kupfer in dichter, glänzender Form an den Kathoden abgeschieden und das Blei in den Anodenschlamm übergeführt. Falls jedoch größere Mengen von Blei — wie in der vorliegenden Legierung — vorhanden sind, treten bald Passivitätserscheinungen auf. Die Anoden bedecken sich mit einem Ueberzug von Bleisulfat. Der Strom ist deshalb genötigt, durch die Poren dieser Schicht hindurchzudringen. Dadurch findet an solchen Stellen eine bedeutende Steigerung der Stromdichte und des Anodenpotentiales statt. Es sind daher die Bedingungen für die Bildung von Plumbisulfat gegeben, das nun in der verdünnten Säure in beträchtlichem Maße der Hydrolyse unterworfen ist.

$$Pb(SO_4)_2 + 2\ H_2O = PbO_2 + 2\ H_2SO_4$$

Das dabei entstehende schwerlösliche Bleidioxyd verstopft dann die Poren der Bleisulfatschicht, umkleidet die Anoden mehr und mehr und verhindert dadurch die Auflösung des Kupfers, weil dies mit den Anionen des Elektrolyten nicht mehr in Berührung kommt. Da das Bleidioxyd eine dicht auf den Anoden sitzende, leitende Schicht bildet, fließt der Strom weiterhin durch das Bad. Die auf die unlöslich gewordene Legierung treffenden Sulfationen müssen daher unter Sauerstoffentwicklung zerfallen.

Aehnliche Erscheinungen zeigen sich nun auch bei anderen Legierungen, wenn eines der in reichlicher Menge vertretenen Metalle nicht im Elektrolyten löslich ist.

a. Dies ist z. B. bei der Elektrolyse silberhaltigen Goldes in salzsaurer Lösung der Fall, wenn bei einer Stromdichte

von 1000 A/m² der Silbergehalt 6% übersteigt (6). Es bilden sich dann auf den Anoden schlechtleitende Chlorsilberkrusten, die das Auflösen des Goldes verhindern. Die Badspannung steigt erheblich und an den Anoden tritt Entwicklung von Sauerstoff und Chlor ein. Nach einem von E. Wohlwill ausgearbeiteten Patent der Norddeutschen Affinerie in Hamburg (8) läßt sich dies vermeiden, wenn statt des Gleichstromes asymmetrischer Wechselstrom durch das Bad geschickt wird. Ein solcher Strom kann aus Gleichstrom erzeugt werden, wenn man diesen mit Hilfe eines Kommutators taktmäßig etwa in der Weise umkehrt, daß er während 3/50 s in Kathodenrichtung und während 1/50 s in Anodenrichtung durch das Bad fließt. In diesem Falle ist dann allerdings die elektrolytische Arbeit des Stromes nur halb so groß als ohne Kommutierung, weil durch die Stromumkehr die während $^1/_{50}$ s verrichtete Arbeit wieder vernichtet wird, sodaß von $^4/_{50}$ nur $^2/_{50}$ s für die Stromarbeit übrig bleiben. — Ein asymmetrischer Wechselstrom kann aber auch dadurch erzeugt werden, daß man Gleichstrom mit Wechselstrom überlagert (7). Die Stromquellen können dazu parallel geschaltet werden. Zweckmäßiger ist es aber, sie hintereinander zu schalten, damit die beiden Ströme auch bei gegenseitig verschiedener Spannung sich nicht verzweigen, sondern mit voller Stärke durch die Bäder fließen. Die elektrochemische Arbeit eines solchen Stromes ist genau dieselbe, wie wenn nur Gleichstrom durch das Bad fließt, da ja Wechselstrom keine Massenüberführung hervorrufen kann. Er übt aber eine auflockernde Wirkung auf die Chlorsilberschichten aus. Diese lösen sich beständig von den Anoden ab und fallen in den Schlamm. Die Menge des mitgerissenen Goldes ist dabei bedeutend geringer, als wenn ohne Wechselstrom gearbeitet wird. Ein günstiger Einfluß des Wechselstromes tritt schon ein, wenn seine effektive Stromstärke ebenso groß ist, wie die des Gleichstromes; in den meisten Fällen verwendet man aber eine effektive Wechselstromstärke, die etwa um 10% höher ist. Die Periodenzahl des Wechselstromes ruft keine besondere Wirkung hervor; man arbeitet daher mit der üblichen Frequenz von 50 Perioden/s. Nach diesem Verfahren lassen sich unter Verwendung von Stromdichten von 1000 A/m² noch Goldlegierungen scheiden, die bis zu 20% Silber enthalten.

Dieser günstige Umstand mußte es recht aussichtsreich erscheinen lassen, das Rotmetall nach dem gleichen Verfahren zu verarbeiten. Die Erwartungen erfüllten sich aber nicht. Die Anoden bedeckten sich in dem schwefelsauren Elektrolyten trotz des Wechselstromes sehr bald mit unlöslichen Schichten und wurden daher passiv. Auch Legierungen mit 20 und selbst solche mit nur 10% Pb zeigten diese Erscheinung. Ebenso hatte eine Steigerung der effektiven Wechselstromdichte bis auf das Doppelte von der des Gleichstromes und eine Verminderung der Periodenzahl keinen Erfolg. Es mußte daher ein anderer Weg beschritten werden.

b. Ein wirksames Mittel, um unlösliche Schichten zum Abfallen von den Anoden zu veranlassen, besteht darin, dem Elektrolyten solche Anionen hinzuzufügen, die mit dem Metall, das diese Krusten bildet, leicht lösliche Salze bilden. Man macht davon mehrfach im Großbetriebe Gebrauch, wie ein der Firma Siemens & Halske (9) patentierter Vorschlag erkennen läßt: „Verfahren zur elektrolytischen Raffination von Metallen oder Metallegierungen mit hohem Gehalt an Fremdmetallen, dadurch gekennzeichnet, daß dem Hauptelektrolyten Säuren oder deren Salze in geringen Mengen zugesetzt werden, deren Anionen die in der Anode befindlichen Fremdmetalle vorübergehend in Lösung bringen (23. 3. 1918)". In der Patentschrift wird für die Raffination von Zinn mit hohem Gehalt an Blei in sulfathaltigen Elektrolyten ein Zusatz von Kieselfluorwasserstoffsäure in geringen Mengen empfohlen.

Derartige Elektrolyte waren besonders während des Krieges in verschiedenen Zinnelektrolysen in Gebrauch. In Neu Erlaa bei Wien enthielt der Elektrolyt etwa 100 g/l H_2SO_4, 20 g/l H_2SiF_6 und 30 g/l Sn. Es ließen sich darin Zinnlegierungen mit einem Bleigehalt bis zu 15% verarbeiten. Infolge der Mischung der beiden Anionen können die entstehenden unlöslichen Bleisulfatmoleküle zunächst keine zusammenhängende Deckschicht hervorrufen. Durch die unmittelbare oder auf dem Umwege über das Bleisiliziumfluorid verursachte Bildung von Bleisulfat werden aber die löslichen Sulfationen in Anodennähe beseitigt, sodaß in dieser Zone die Stromleitung nach der Anode hin lediglich durch die Siliziumfluoridionen aufrecht erhalten wird. Die von der Anode vordringenden Bleiionen fangen daher die Sulfationen in einer ge-

wissen Entfernung ab. Es kann deshalb nur ein zu Boden sinkender Niederschlag, aber keine enganliegende Deckschicht entstehen, und die Anode bleibt blank, wenn genügend Siliziumfluoridionen vorhanden sind. Da aus vorübergehend gebildetem Bleisiliziumfluorid die Kieselfluorwasserstoffsäure durch Schwefelsäure beständig wieder in Freiheit gesetzt wird, genügt eine verhältnismäßig geringe Konzentration der ersteren, um die günstige Wirkung zu erzielen.

Ein ähnliches Verhalten zeigen Legierungen, die neben einem Metall, das gut lösliche Sulfate bildet, ein Begleitmetall wie Wismut, Antimon oder Thallium enthalten, in schwefelsauren Elektrolyten. Auch hier kann man durch einen Gehalt der Lauge an solchen Anionen, die mit dem Begleitmetall leicht lösliche Salze erzeugen, störende Deckschichten verhindern. Für das Rotmetall kommt eine derartige Arbeitsweise ebenfalls in Betracht, da das Blei in sulfathaltigen Laugen einen unlöslichen Niederschlag bildet. Es soll daher nach den soeben erörterten Grundsätzen ein geeignetes Verfahren für diese Legierung ausgearbeitet werden.

II. Elektrolytische Verarbeitung des Rotmetalles.

Zunächst sollte erst einmal festgestellt werden, in welcher Hinsicht überhaupt ein Erfolg zu erwarten war. Um nun bei dem häufigen Wechsel der Laugen nicht zu große Mengen davon verwenden zu müssen, wurde die erste Versuchsreihe in kleinerem Maßstabe durchgeführt.

1. Versuchsanordnung.

a. Die Elektrolyse der zu verarbeitenden Legierung wurde für diese Versuchsreihe in einem rechteckigen, im lichten 12 cm langen, 10 cm breiten und 10 cm hohen Glasgefäße ausgeführt, das mit 1 Liter des jeweiligen Elektrolyten gefüllt wurde. Das Rotmetall wurde zu diesem Zweck in Form von rechteckigen, 15 cm langen, 2,5 cm breiten und 1 cm starken Stäben gegossen. Das in das Bad zu tauchende Ende der Stäbe wurde auf einer Breitseite durch Abhobeln von der Gußhaut befreit und in angewärmtem Zustande derartig mit geschmolzenem Paraffin bepinselt, daß auf der abgehobelten Seite ein Fenster von 2,5 cm Breite und 4 cm Höhe, also 10 cm^2 Ober-

fläche, frei blieb. Durch diese Anordnung war es möglich, die Stromdichte während der ganzen Dauer der Elektrolyse genau einzustellen. Außer diesen Stäben mit 40% Pb. wurden noch solche mit 20 und 10% Pb. gegossen und in gleicher Weise der Elektrolyse unterworfen, um festzustellen, welchen Einfluß eine Abstufung der Bleimenge auf die Badspannung und das Anodenpotential ausübt. Falls nun der hohe Bleigehalt des Rotmetalles zu große Schwierigkeiten bei der Verarbeitung bereitet hätte, würde er durch Hinzulegieren von bleiarmen, hochkupferhaltigen Zwischenprodukten soweit herabgedrückt werden können, wie es der Elektrolyt erfordert. Da indessen die gehegten Befürchtungen nicht eintraten, sondern festgestellt werden konnte, daß sich eine Kupferlegierung von 40% Pb. mühelos in der durch die Versuche erprobten Lauge verarbeiten läßt, wird hier von der Wiedergabe der Versuchsreihen, in denen Legierungen mit 20 und 10% Pb. zur Verwendung kamen, abgesehen.

Für die erste Versuchsfolge diente als Kathode ein 3 cm breites Platinblech, das an isolierten Haltern in einem Abstande von 3 cm von der Anode befestigt war und 4 cm tief in den Elektrolyten eintauchte. Dieser wurde durch einen Schraubenflügel aus Glas mit Motorantrieb in kreisende Bewegung gesetzt.

b. Zum Speisen der Elektrolyse wurde Batteriestrom mit 8 Volt Spannung gebraucht. Für die Regulierung des Stromes wurden Flüssigkeits- und Schiebewiderstände, von denen die letzteren zusammen 350 Ohm besaßen, vor die Elektrolyse geschaltet.

c. Zur Messung von Stromstärke und Badspannung dienten Präzisionsdrehspulinstrumente. Für das Verhalten der Anoden in den verschiedenen Elektrolyten war es auf Grund folgender Ueberlegung sehr wichtig, auch die Anodenpotentiale zu kennen. Nach der Nernst'schen Gleichung

$$\varepsilon = -\frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{P}{p}$$

(in der ε das Potential, P den Lösungsdruck, n die Wertigkeit des Metalles, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, F 96500 Coulomb und p den osmotischen Druck bedeutet) ist das Potential umso negativer, je größer der Lösungsdruck der Elektrode ist. Die Potentiale einer Elektrode sind daher ein geeignetes Maß für ihre Löslichkeit. Weil jedoch die gute Lös-

lichkeit der Anoden entscheidend für den Erfolg der Versuche ist, ist die Bestimmung der Anodenpotentiale ein unbedingtes Erfordernis.

Da nun das Potential einer Elektrode gegen die Lösung, in der sie sich befindet, nicht ohne weiteres gemessen werden kann, sondern nur die Potentialdifferenz zweier Elektroden, die zusammen eine galvanische Kette bilden (1), wurde als Bezugselektrode die sogenannte Zehntelnormalkalomelelektrode (2) verwendet, die gegen die Normalwasserstoffelektrode das konstante Potential $\varepsilon\, h = 0{,}336$ besitzt, das erheblich weniger von der Temperatur abhängig ist als das der Normalkalomelelektrode. Die mit einer Zehntelnormalkalomelelektrode gemessenen Werte $\varepsilon \frac{K}{10}$ werden daher durch Umrechnung nach folgender Formel auf die Normalwasserstoffelektrode bezogen: $\varepsilon\, h = \varepsilon \frac{K}{10} + 0{,}336$. Die leitende Verbindung zwischen Kalomelelektrode und Anode stellte ein mit konzentrierter Chlorkaliumlösung gefüllter, U-förmig gebogener Stromschlüssel her, dessen in die Kalomelelektrode tauchendes Ende mit einem Papierpfropfen verschlossen war, während das an der Anode anliegende Ende in eine rechtwinklig umgebogene Kapillare ausgezogen war. Infolge der Verwendung von konzentrierter Chlorkaliumlösung als Leitflüssigkeit konnten die Flüssigkeitspotentiale vernachlässigt werden. Zur leichteren Füllung bestand der Schlüssel aus zwei Teilen, die durch ein Stück Gummischlauch zusammengehalten wurden. Die Potentialmessungen erfolgten nach der von Erich Müller (3) angegebenen Kompensationsschaltung. Die dazu notwendige Stromquelle bestand in einem Akkumulator von etwa 2 Volt Spannung. Als Nullinstrument diente ein Kapillarelektrometer und als Dekadenrheostat der von Richards, der einzelne Ohm zu schalten gestattet. Zur Eichung wurde ein Kadmiumnormalelement verwendet.

2. Feststellung der notwendigen Bestandteile des Elektrolyten.

Mit Rücksicht auf die Gewinnung eines guten Kathodenkupfers ist nun die Verwendung eines Elektrolyten am zweck-

mäßigsten, der neben der erforderlichen Menge an Kupferionen eine genügende Konzentration an freier Säure aufweist. In dieser Beziehung besitzt die für die elektrolytische Kupferraffination gebräuchliche Lauge, die etwa normal an Kupfersulfat und doppelt normal an freier Säure ist, die günstigsten Eigenschaften. Dieser Elektrolyt kann daher als Grundlage für die zu unternehmenden Versuche angesehen werden. Nach den erörterten Grundsätzen ist er dann in solcher Weise zu verändern, daß die Passivitätserscheinungen an den Anoden verhütet werden. Zunächst ist aber erst festzustellen, welchen Einfluß die einzelnen Bestandteile des Elektroylten auf die vorliegende Legierung ausüben. Dafür war es von entscheidender Bedeutung, wie weit die Stromdichte überhaupt gesteigert werden konnte. Naturgemäß steigt dabei auch die Badspannung, weil diese ja im allgemeinen, wenn keine besonderen Umstände eintreten, der Stromdichte proportional ist. In einer zweiten Versuchsreihe soll dann ein auf Grund dieser Erörterungen brauchbar scheinender Elektrolyt durch Dauerversuche bei konstanter Stromdichte in Bezug auf seine quantitative Zusammensetzung näher geprüft werden.

Für die Durchführung der ersten Versuchsgruppe wurde folgendermaßen verfahren. Nachdem zunächst das Ruhepotential der Anode gemessen war, wurde der Strom bei hohem Vorschaltwiderstand eingeschaltet und nach je 5 Minuten fortlaufend Badspannung und Stromstärke abgelesen, das Anodenpotential festgestellt und durch Verringern des Vorschaltwiderstandes die Stromdichte so weit vermehrt, daß die Badspannung um 0,1 Volt zunahm.

In den folgenden Tabellen sind nur die wichtigen Werte angegeben. Da bei diesen Versuchen eine wirksame Anodenfläche von 10 cm^2 zur Verwendung kamen, ergibt sich die Stromdichte A/m^2 aus der Stromstärke durch Multiplikation mit 1000. Zur Vereinfachung werden nur die auf die Normalwasserstoffelektrode bezogenen Potentiale ε h mitgeteilt.

a. Zu Beginn soll die Wirkung des Bestandteiles im Elektrolyten untersucht werden, der den wichtigsten Einfluß auf die Löslichkeit der Anode ausübt; das ist zweifellos die freie Schwefelsäure, die als normale Lösung (49,045 g/l H_2SO_4) verwendet werden soll.

Tabelle 1.

Normale Schwefelsäure, 20° C.

Minuten	Badspannung V	Stromstärke A	Anodenpotential ε_H V
0	0	0	0,162
5	0,4	0,018	0,229
10	0,5	0,050	0,250
15	0,6	0,085	0,264
20	0,7	0,129	0,277
25	0,8	0,172	0,287
30	0,9	0,210	0,299
35	1,0	0,242	0,318
40	1,1	0,230 !	0,499 !

Wie die Tabelle erkennen läßt, steigen die Potentiale mehr oder weniger gleichmäßig an, bis dann die Steigerung bei der Badspannung von 1,1 Volt unter erheblichem Rückgang der Stromstärke eine bedeutende Zunahme erfährt. Die Anode überzieht sich zunächst mit einer weißen Schicht von Bleisulfat, die allmählich immer dichter wird, bis schließlich der Stromdurchgang so weit gehindert wird, daß unter starkem Potentialanstieg Bleidioxyd auf der Anode entsteht, das nach Beendigung der Elektrolyse abgekratzt und als solches nachgewiesen werden konnte. Unter dem Einfluß der dauernd zunehmenden Deckschicht wird die Anode allmählich vollständig passiv. Auf der Kathode bildet sich nur ein leichter Anflug von schwammigem, mißfarbigem Kupfer.

b. Um die Passivität der Anode zu verhindern, ist es notwendig, dem Elektrolyten einen Stoff zuzusetzen, der das Blei in Lösung bringt. Da nun eines der gut löslichen Bleisalze das Nitrat ist, soll jetzt untersucht werden, welchen Einfluß Nitrationen auf das Verhalten des Bleies haben. Um zwecks besserer Beobachtung die Wirkung einer Säure vollständig auszuschließen und lediglich die Löslichkeit des Bleies unter dem Einfluß der Nitrationen festzustellen, wurde als nächster Elektrolyt eine normale Lösung von Natriumnitrat verwendet.

Tabelle 2.

Normales Natriumnitrat, 20° C.

Minuten	Badspannung V	Stromstärke A	Anodenpotential ε_h V
0	0	0	— 0,276
5	0,7	0,013	— 0,215
10	0,8	0,020	— 0,205
15	0,9	0,032	— 0,194
20	1,0	0,040	— 0,186
25	1,1	0,052	— 0,180
30	1,2	0,070	— 0,158
35	1,3	0,082	— 0,082
40	1,4	0,020 !	+ 0,356 !

Auf der Anode entsteht in diesem Elektrolyten keinerlei Deckschicht, deshalb nehmen auch die Potentiale stark negative Werte an. Das Blei geht vollständig in Lösung, aber das Kupfer bleibt ungelöst und die Anode bewahrt dabei ihr blankes Aussehen. Sobald alles Blei aus der Oberfläche herausgelöst ist, schnellt das Anodenpotential plötzlich in die Höhe, wobei die Stromstärke bedeutend zurückgeht. Auf der Anode bildet sich ein schwarzer Bleiüberzug.

Die durch die elektrolytische Dissoziation des Natriumnitrates entstandenen Natriumionen werden durch den Strom an der Kathode entladen. Dort wirken die so gebildeten Natriumatome zersetzend auf das Wasser ein, sodaß unter Bildung von Natriumhydroxyd Wasserstoff entweicht:

$$2\ Na + 2\ H_2O = 2\ NaOH + H_2.$$

An der Anode geht durch den Strom eine den entladenen Natriumionen äquivalente Menge Bleiionen in Lösung, die mit den freigewordenen Nitrationen Bleinitrat bilden:

$$Pb^{\cdot\cdot} + 2\ NO'_3 = Pb\ (NO_2)_3.$$

Dies wird nun teils durch den Strom unter Abscheidung von Blei an der Kathode zerlegt, teils wirkt das Natriumhydroxyd darauf ein, wobei Natriumnitrat und Bleihydroxyd entsteht, das eine milchige Trübung des Elektrolyten verursacht:

$$Pb(NO_3)_2 + 2\ NaOH = Pb(OH)_2 + 2\ NaNO_3.$$

c. Die Vermutung, daß das Nitration imstande ist, das Blei in Lösung zu bringen, hat sich also vollständig bestätigt. Um nun auch das Kupfer zu lösen und gleichzeitig zu bewir-

ken, daß das Blei als unlösliches Sulfat in den Anodenschlamm fällt, sollen bei den folgenden Versuchen Nitrat- und Sulfationen gemischt gebraucht werden. Damit auch hier die lösende Wirkung irgend einer Säure verhindert wird, werden wieder die Natriumsalze der erwähnten Anionen verwendet. Es wurde daher eine Lösung hergestellt, die sowohl das Normalgewicht des Nariumnitrats als auch des Natriumsulfats im Liter gelöst enthielt, also 85,01 g $NaNO_3$ + 71,04 g Na_2SO_4 im Liter, die daher an Natrium doppelt normal war.

Tabelle 3.

n Na_2SO_4, n $NaNO_3$, 22° C.

Minuten	Badspannung V	Stromstärke A	Anodenpotential eh V
0	0	0	— 0,101
10	0,4	0,004	+ 0,245
20	0,8	0,006	0,249
30	1,2	0,010	0,264
40	1,6	0,050	0,293
50	2,0	0,125	0,315
60	2,4	0,220	0,390
70	2,8	0,328	0,464
80	3,2	0,450	0,484
90	3,6	0,567	0,484
100	4,0	0,692	0,515
110	4,4	0,820	0,604

Die Absicht, das Kupfer an der Kathode abzuscheiden, das Blei dagegen im Anodenschlamm anzusammeln, wird in der Natriumnitratsulfatlösung vollständig erfüllt. Auf der Kathode entsteht ein allerdings schwarzer aber bleifreier Kupferniederschlag. Das Blei geht auch hier zunächst als Nitrat in Lösung, wird dann aber in Bleisulfat umgesetzt und fällt zu Boden. Das Potential steigt etwas unregelmäßig, weil das Bleisulfat in größeren Stücken von der Anode abplatzt, wodurch der Widerstand in der Deckschicht plötzlich vermindert wird. Ein Rückgang der Stromdichte ist jedoch nicht zu beobachten. Dies ist ein Zeichen für die ausgezeichnet lösende Wirkung der Nitrationen. Im Elektrolyten scheiden sich blaue Flocken von Cuprihydroxyd aus, die nach längerem Stehen durch Wasserabgabe in braunes Kupferoxyd übergehen

d. Um nun die Abscheidung von Hydroxydflocken zu vermeiden, wurde bei dem nächsten Versuch ein Elektrolyt gewählt, der außer Sulfat- und Nitrat- auch Wasserstoffionen enthielt.

Tabelle 4.

n H_2SO_4, n $NaNO_3$, 20° C.

Minuten	Badspannung V	Stromstärke A	Anodenpotential e_h V
0	0	0	0,231
5	0,1	0,030	0,264
10	0,2	0,083	0,294
15	0,3	0,143	0,308
20	0,4	0,185	0,320
25	0,5	0,257	0,334
30	0,6	0,330	0,348
35	0,7	0,433	0,366
40	0,8	0,532	0,376
45	0,9	0,627	0,386
50	1,0	0,720	0,394
55	1,1	0,800	0,404
60	1,2	0,903	0,414
65	1,3	0,930	0,441
70	1,4	0,970	0,455
75	1,5	0,665 !	0,787 !

Auf der Anode bilden sich locker haftende Krusten von Bleisulfat, die sich beständig ablösen und als Anodenschlamm zu Boden fallen. Die Potentiale steigen demgemäß mehr oder weniger gleichmäßig an. Die hervorragende Wirkung der Nitrationen gibt sich hier in deutlicher Weise daran zu erkennen, daß sich die Stromdichte bei einer Badspannung von 1,4 Volt bis auf 970 A/m² steigern läßt. Bei weiterer Zunahme der Badspannung wird die Schichtenbildung dann jedoch so stark, daß die Stromdichte bedeutend fällt und das Anodenpotential erheblich zunimmt. Der Elektrolyt färbt sich durch die Bildung von Kupferionen mehr und mehr blau. An der Kathode wird im Gegensatz zu den vorhergehenden Versuchen ein glänzend rosa gefärbter Kupferüberzug gebildet, der vollkommen bleifrei ist. Daß nicht auch hier schwammiges Kupfer entsteht, da ja doch der Elektrolyt zu Beginn keine Kupferionen enthält, kann nur der gemeinschaftlichen An-

wesenheit von Wasserstoff- und Nitrationen zugeschrieben werden.

Da sich jedoch bei der geringen Menge an Kupferionen im Elektrolyten an der Kathode neben Kupfer auch Wasserstoff abscheidet, wodurch die Stromausbeute ungünstig beeinflußt wird, und da bei einem geringeren Gehalt an Nitrationen immerhin die Gefahr besteht, daß das Kupfer schwammig und mißfarbig ausfällt, soll im folgenden nur noch die Eignung von Laugen untersucht werden, die eine ausreichende Kupferionenkonzentration enthalten.

e. Als nächster Elektrolyt soll eine Lösung von Kupfersulfat und -nitrat verwendet werden. Da sich nun im Großbetriebe am besten solche Laugen bewährt haben, deren Kupfergehalt normal ist, wird eine Lösung hergestellt, die je das halbe Normalgewicht von Kupfersulfat und -nitrat enthält. Das Kupfernitrat wurde aus reinstem Kupferoxyd und Salpetersäure gewonnen.

Tabelle 5.

$n/_2$ $CuSO_4$, $n/_2$ $Cu(NO_3)_2$, 20° C.

Minuten	Badspannung V	Stromstärke A	Anodenpotential ε_h V
0	0	0	0,312
20	0,4	0,123	0,342
40	0,8	0,231	0,465
60	1,2	0,370	0,485
80	1,6	0,510	0,463 :
100	2,0	0,640	0,490
110	2,4	0,780	0,494
120	2,8	0,920	0,498
130	3,2	1,050	0,494 :
140	3,6	1,200	0,494 :
150	4,0	1,320	0,522
160	4,4	1,450	0,568

Infolge der Bildung lockerer, weißer, unterwärts durch feinen Kupferstaub rosa gefärbter Krusten von Bleisulfat, die sich aber dauernd von der Anode lösen und abfallen, treten verschiedentlich Potentialschwankungen ein. Es ist daher bei den Badspannungen von 1,6, 3,2 und 3,6 Volt eine Senkung des Potentials zu beobachten. Die am Schluß der Elektrolyse noch

auf der Anode befindlichen Reste der Krusten lassen sich leicht mit einer Spritzflasche abspritzen. Es bilden sich also keine festhaftenden Deckschichten. Daher steigt auch die Stromdichte nahezu proportional mit der Spannung.

Da in dem Natriumnitratelektrolyten nur Bleiionen in Lösung gingen, ist anzunehmen, daß auch hier durch den Strom unter Mitwirkung der Nitrationen Bleiionen unter Abscheidung von Kupfer an der Kathode nach folgender Gleichung erzeugt werden:

1. $Pb + Cu(NO_3)_2 = Pb(NO_3)_2 + Cu.$

Das Blei geht also in einem Kupfernitratelektrolyten als unedleres, elektronegativeres Metall an der Anode vornehmlich in Lösung, und das Kupfer wird als edleres, elektropositiveres Metall solange an der Kathode abgeschieden, als genügend Kupferionen vorhanden sind. In einem Elektrolyten, dessen Anionen nur aus Nitrationen bestehen, kann auch Blei an der Kathode zur Abscheidung gelangen. Sind aber Sulfationen zugegen, so werden die Bleiionen unmittelbar nach ihrer Entstehung nach folgender Gleichung in unlösliches Bleisulfat übergeführt:

2. $Pb(NO_3)_2 + CuSO_4 = PbSO_4 + Cu(NO_3)_2.$

Ist nun das Blei aus der obersten Anodenschicht herausgelöst, so wird das zurückgebliebene Kupfer die Stromlinien auf sich vereinigen und daher gleichfalls gelöst werden. In tieferen Schichten vorhandenes, fein verteiltes Blei kann dann aus dem dorthin vordringenden Kupfernitrat durch Zementation nach Gleichung 1.) zur Abscheidung von Kupferstaub führen. Das dabei entstehende Bleinitrat erzeugt dann mit Kupfersulfat nach Gleichung 2.) Bleisulfat, wodurch das Zementkupfer eine gelbe Farbe erhält. Außerdem kann die Zementation auch unmittelbar nach Gleichung 3.) vor sich gehen, wobei sich neben dem Kupfer sofort Bleisulfat abscheidet:

3.) $Pb + CuSO_4 = PbSO_4 + Cu.$

Sind nur Sulfationen zugegen, so überzieht sich die Anode, wenn sie größere Mengen Blei enthält, nach Gleichung 3.) mit einem dichten Ueberzug von Bleisulfat, der den Stromdurchgang hindert und das Anodenpotential dauernd erhöht. Befinden sich aber außerdem Nitrationen im Elektrolyten, so entsteht das Bleisulfat teilweise nach Gleichung 1.) und 2.) über das Nitrat. Es bildet sich daher erst in geringer Entfernung von der Anode und erzeugt deshalb keine festhaftende, dichte

Deckschicht, sondern einen lockeren, leicht abfallenden Schlamm.

Da der Elektrolyt in diesem Falle reichlich Kupferionen enthält, überzieht sich die Kathode mit rosa gefärbtem, dichtem Kupfer, trotzdem keine freie Säure vorhanden ist, deren Abwesenheit indessen eine starke Knospenbildung am Rande der Kathode zur Folge hat.

f. Außerdem ruft der Mangel an gut leitender Schwefelsäure bei der Stromdichte von 200 A/m² schon eine Badspannung von 0,7 Volt hervor. Um in dieser Hinsicht eine Verbesserung zu erzielen und jede Gefahr einer schlechten Kupferabscheidung zu verhüten, wird bei dem folgenden Versuch statt des Kupfersulfats Schwefelsäure in normaler Konzentration verwendet. Damit aber der Kupfergehalt normal bleibt, wird die Menge des Kupfernitrats verdoppelt.

Um nun den quantitativen Verlauf der Elektrolyse und besonders die Stromausbeute genau verfolgen zu können, wurde bei diesem und allen folgenden Versuchen ein Kupfercoulometer in den Stromkreis der Elektrolyse geschaltet. Es war dadurch möglich, die Gewichtsveränderungen der Versuchselektroden mit denen der Coulometerkathoden zu vergleichen.

Infolge des hohen elektrochemischen Aequivalentes des Bleies, das etwa dreimal so groß ist wie das des Kupfers, nimmt naturgemäß die Anode beträchtlich mehr an Gewicht ab, als die Kathode zunimmt.

1 g Cu wird gelöst oder gefällt durch 0,84 A h.
1 g Pb wird gelöst oder gefällt durch 0,26 A h.
100 g Cu werden gelöst oder gefällt durch 84,00 A h.

Von einer Legierung, die 60% Cu und 40% Pb enthält, werden dagegen 100 g gelöst durch

$$60 \cdot 0{,}84 + 40 \cdot 0{,}26 = 60{,}8 \text{ A h.}$$

$$84 \text{ A h lösen daher } \frac{100 \cdot 84}{60{,}8} = 138 \text{ g Legierung.}$$

Wenn 100 g Cu durch einen Strom gefällt sind, so müssen demnach durch denselben Strom 138 g der Legierung und 82,8 g Cu gelöst werden, wobei die Lauge an Kupfer verarmt. Es werden daher von der Legierung mit 60% Cu und 40% Pb 138% vom Gewicht des gefällten Cu gelöst. Wird nun der Anodenverlust in Prozenten des im Coulometer niedergeschlagenen Kupfers ausgedrückt, so läßt sich durch Vergleich mit

der hier errechneten theoretischen Zahl feststellen, ob die Anodenlegierung in einem der Strommenge entsprechenden Gewichte zersetzt ist.

Tabelle 6.

n $Cu(NO_3)_2$, n H_2SO_4, 22° C.

Minuten	Badspannung V	Stromstärke A	Anodenpotential eh V
0	0	0	0,243
10	0,2	0,22	0,257
20	0,4	0,38	0,384
30	0,6	0,64	0,386
40	0,8	0,86	0,384 :
50	1,0	1,10	0,392
60	1,2	1,24	0,477
70	1,4	1,08 !	0,854 !

Stromausbeute: 99%.

Anodenverlust: 138,5% vom Coulometerkupfer.

Die Potentiale und Stromdichten nehmen zunächst wieder ziemlich gleichmäßig zu. Bei 0,8 Volt Badspannung tritt aber durch Abblättern größerer Teile der Bleisulfathaut eine Abnahme des Anodenpotentials ein. Als Folge der allmählich vermehrten Stromstärke nimmt dann jedoch die Bildung der Bleisulfatschicht derart zu, daß bei 1,4 Volt Badspannung das Potential der Anode erheblich ansteigt und die Stromdichte zurückgeht. Dies findet aber erst bei einer Stromdichte von 1240 A/m² statt, die für eine betriebsmäßige Durchführung des Verfahrens nicht in Frage kommt, weil der Energieverbrauch infolge der hohen Badspannung zu groß ist und die Gefahr besteht, daß durch die starke Verschiebung der Elektrodenpotentiale das Kathodenkupfer unrein ausfällt. Dagegen herrscht bei der für den Großbetrieb zweckmäßigsten Stromdichte von 200 A/m² nur eine Badspannung von 0,2 Volt. Diese günstigen Ergebnisse müssen der guten Leitfähigkeit des Elektrolyten und dem Umstande zugeschrieben werden, daß das entstehende Bleisulfat die Anode mit einer dünnen, lockeren Schicht bedeckt und als schneeweißer Anodenschlamm abfällt. Nach dem Abwischen der Bleisulfatreste tritt die ursprüngliche, glänzende Farbe der Legierung hervor. Das Kathoden-

kupfer ist vollständig bleifrei und von ausgezeichneter Beschaffenheit.

3. Feststellung der erforderlichen Konzentration für die als notwendig erkannten Elektrolytbestandteile.

Die vorhergehende Versuchsfolge hat gezeigt, welche Jonen für die Durchführung des Verfahrens notwendig sind. Die erforderliche Konzentration der einzelnen Bestandteile ist aber noch nicht festgelegt. Diese hängt nun zweifellos von der verwendeten Stromdichte ab, je höher nämlich die letztere gewählt wird, um so größer muß bis zu einem bestimmten Grenzfall die Menge der verschiedenen Jonen sein. Die Konzentration der Kupferionen muß gesteigert werden, damit dichte Kathoden entstehen können. Die Zahl der Wasserstoffionen muß vermehrt werden, damit die Leitfähigkeit verbessert wird und die Badspannung nicht zu hoch steigt. Die Menge der Nitrationen muß erhöht werden, um die Bildung von Deckschichten genügend einzuschränken. Wenn nun die folgenden Untersuchungen überhaupt einen praktischen Wert haben sollen, ist es unbedingt erforderlich, solche Stromdichten zu Grunde zu legen, die im Großbetriebe zur Verwendung gelangen. Als günstigste Stromdichte hat sich aber, wie erwähnt, in den verschiedensten Kupferelektrolysen durch jahrzehntelange Erfahrungen eine solche von 200 A/m² herausgestellt. Nur in Ausnahmefällen, bei hohen Löhnen und sehr billigen Strompreisen, die etwa durch große Wasserkräfte begründet sind, werden höhere Stromdichten bis zu 400 A/m² gebraucht. Die Untersuchungen sollen sich daher auf diese beiden Stromdichten erstrecken, alle dazwischenliegenden sind dann in gleicher Weise durchführbar. Weil die Passivität der Anoden auch von der Zeit abhängig ist, sollen sich diese mit konstanten Stromdichten durchgeführten Versuche über mehrere Stunden erstrecken.

Da es sich hier um die Herstellung von Kupferkathoden handelt, wird die Konzentration der Bestandteile des für die Raffination von Kupfer bewährten Elektrolyten, die in erster Linie Einfluß auf die Erzeugung eines guten Kathodenkupfers haben, beibehalten werden können; das sind die Kupferionen und die Wasserstoffionen. Die Anionen werden dagegen gewisse Aenderungen erfahren müssen. Der erwähnte Elektrolyt besteht aus einer Lauge, die etwa normal an Kupfersulfat und

doppeltnormal an freier Schwefelsäure ist, die also etwa 124,86 g/l $CuSO_4$. 5 aq und 98,09 g/l H_2SO_4 enthält. Die gestellten Bedingungen werden erfüllt, wenn der Gehalt an Kupfervitriol unverändert bleibt und der an freier Schwefelsäure stufenweise durch Salpetersäure gleicher Normalität ersetzt wird. Anstatt der 2 n H_2SO_4 soll daher nacheinander $^3/_2$ n H_2SO_4, $^1/_2$ n HNO_3; n H_2SO_4, n HNO_3 usw. verwendet werden .

a) Tabelle 7a.

n $CuSO_4$, $^3/_2$ n H_2SO_4, $^1/_2$ n HNO_3, 200 A/m², 22° C.

Minuten	Badspannung V	Stromstärke A	Anodenpotential eh. V
0	0,26	0,2	0,301
10	0,28	0,2	0,322
75	0,30	0,2	0,336
110	0,32	0,2	0,351
125	0,34	0,2	0,377
145	0,36	0,2	0,411
155	0,38	0,2	0,427
158	0,40	0,2	0,446
161	0,42	0,2	0,466
164	0,44	0,2	0,487
172	1,20 !	0,2	1,205 !
173	1,40 !	0,2	1,396 !
175	1,00 :	0,2	0,990 :
180	0,30 :	0,2	0,336 :

Stromausbeute: 98,58%.

Anodenverlust: 139% vom Coulometerkupfer.

Anodenpotential und Badspannung steigen bei der Stromdichte von 200 A/m² während 2½ Stunden ganz allmählich an, um dann aber nach 172 Minuten in die Höhe zu schnellen und ebenso plötzlich wieder zu fallen. Die höchste gemessene Badspannung ist 1,4 Volt. Bei 1,49 Volt liegt die Zersetzungsspannung des Kupfersulfates. Sobald diese erreicht ist, tritt an der Anode Sauerstoffentwicklung ein, die Gasbläschen zerreißen die Bleisulfathaut, die in größeren Stücken abblättert, und dadurch fällt die Badspannung unverzüglich hinab bis zu 0,3 Volt.

Tabelle 7b.

n $CuSO_4$, 3/2 n H_2SO_4, ½ n HNO_3, 200 A/m², 20° C.

Minuten	Badspannung V	Stromstärke A	Anodenpotential eh V
0	0,31	0,4	0,293
2	1,98 !	0,4	1,903 !
10	1,97	0,4	1,899
15	1,96	0,4	1,897
45	1,98	0,4	1,907
55	2,00	0,4	1,940
60	2,02	0,4	1,948
75	2,04	0,4	1,984
80	2,05	0,4	1,992
105	2,07	0,4	2,001
180	2,05	0,4	1,992

Stromausbeute: 98,76%.

Anodenverlust: 134% vom Coulometerkupfer.

Bei der höheren Stromdichte von 400 A/m² steigt die Badspannung innerhalb 2 Minuten auf etwa 2 Volt und hält sich bis zum Schluß auf dieser Höhe. Die Bleisulfathaut haftet in diesem Falle so fest, daß sie durch eine Gasentwicklung nicht mehr abgesprengt werden kann, sie ließ sich daher auch nicht mit dem Finger abreiben. Die Versuche zeigen, daß sich die Nitrationenkonzentration für 200 A/m² gerade an der Grenze der Wirksamkeit befindet, daß sie aber für 400 A/m² bei weitem nicht mehr ausreicht.

b. Es muß daher ein höherer Salpetersäuregehalt zur Verwendung kommen, wie die beiden folgenden Tabellen 8 a und 8 b zeigen.

Für beide Stromdichten steigen die Anodenpotentiale nur in ganz geringem Maße an, bei dem Versuch, mit 200 A/m² findet sogar zeitweilig ein Fallen des Potentiales statt. Hieraus geht deutlich die günstige Zusammensetzung des Elektrolyten hervor. Die Anoden sind daher nur stellenweise mit Spuren von Bleisulfat bedeckt. Die Spannung ist bei 200 A/m² äußerst niedrig, sie nimmt Werte an, die in Kupferraffinerien üblich sind. Aber auch bei 400 A/m² stellt sie sich so günstig ein, wie sie bei einer solchen Stromdichte nur sein kann. Das erzeugte Kathodenkupfer hat vorzügliche Eigenschaften und ist voll-

ständig bleifrei. Das entstehende Bleisulfat löst sich ununterbrochen von den Anoden ab und fällt als schneeweißes, kupferfreies Erzeugnis in den Anodenschlamm.

Tabelle 8a.

n $CuSO_4$, n H_2SO_4, nHNO_3, 200 A/m², 22° C.

Minuten	Badspannung V	Stromstärke A	Anodenpotential eh V
0	0,250	0,2	0,315
4	0,290	0,2	0,367
6	0,280	0,2	0,352
10	0,275	0,2	0,346
20	0,270	0,2	0,340
25	0,275	0,2	0,340
60	0,280	0,2	0,340
120	0,280	0,2	0,336
180	0,282	0,2	0,340

Stromausbeute: 98,02 %.

Anodenverlust: 137% vom Coulometerkupfer.

Tabelle 8b.

n $CuSO_4$, n H_2SO_4, n HNO_3, 400 A/m², 20° C.

Minuten	Badspannung V	Stromstärke A	Anodenpotential eh V
0	0,360	0,4	0,328
5	0,440	0,4	0,389
10	0,430	0,4	0,366
60	0,423	0,4	0,350
90	0,420	0,4	0,348
180	0,417	0,4	0,348

Stromausbeute: 98,83%.

Anodenverlust: 138% vom Coulometerkupfer.

Aus den Untersuchungen geht daher unzweideutig hervor, daß eine Lauge, die normal an Kupfersulfat, freier Schwefelsäure und Salpetersäure ist, vorzüglich für die elektrolytische Verarbeitung von Rotmetall geeignet ist.

4. Wirtschaftliche Betrachtungen.

Das in dieser Weise betriebene Verfahren bietet nun vielerlei wirtschaftliche Vorteile. Die zur Durchführung notwendige Anlage kann mit geringem Kostenaufwande erbaut werden und ist auch leicht mit wenigen Mitteln an eine vorhandene Kupferelektrolyse anzugliedern. Da die Badspannung und die Stromausbeute dieselben sind wie für die elektrolytische Kupferraffination, ist auch der Energieverbrauch derselbe. Andererseits besitzt aber das Rotmetall einen bedeutend geringeren Wert als das Anodenkupfer, da es in der Technik keine Verwendung findet und bisher keine vorteilhafte Verarbeitungsmöglichkeit dafür bestand.

Ein Verbrauch an Nitrationen findet nur in untergeordnetem Grade statt, weil die an Blei gebundenen durch Sulfationen dauernd wieder in Freiheit gesetzt werden. Da nun in dem Maße, wie das Bleisulfat in den Anodenschlamm fällt, die Lauge an Kupfersulfat verarmt, muß dies wieder ergänzt werden. Durch einen in größerem Maßstabe ausgeführten Versuch wurde festgestellt, daß in 3 Stunden 42,5 g Rotmetall mit 60% Cu an der Anode gelöst und 27,72 g Kathodenkupfer gewonnen wurden. Es sind daher 42,5 : 0,6 = 25,5 g Cu in Lösung gegangen, d. s. aber $\frac{25{,}5.100}{27{,}72} = 92\%$ des Kathodenkupfers. Damit die Kupferionenkonzentration der Lauge erhalten bleibt, müssen ihr regelmäßig auf 100 kg ausgebrachte Kathoden 8 kg Kupfer in Form von 32 kg Kupfervitriol hinzugefügt werden. Dies bedeutet keinen Nachteil, weil dieses Salz in jeder elektrolytischen Kupferraffinationsanlage im Ueberschuß erzeugt wird.

Gewonnen wird nun außer dem Elektrolytkupfer chemisch reines Bleisulfat, das zur Herstellung von Bleifarben und Farblacken Verwendung findet und in der Zeugdruckerei als sogenannter Pappartikel gebraucht wird.

Da demnach das Anlagekapital niedrig und der Rohstoff preiswert zu erhalten ist, die Erzeugnisse wertvolle Handelsgegenstände darstellen und der Energieverbrauch sowie die Löhne nicht höher sind als in der Kupferelektrolyse, ist die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens durchaus gesichert.

III. Anhang; In größerem Maßstabe durchgeführte Versuche zur Verbesserung des Verfahrens.

Weil nun die bisherigen Untersuchungen, die mit Anoden von nur 10 cm² wirksamer Oberfläche ausgeführt wurden, noch nicht die unbedingte Gewähr dafür bieten, daß sich bei größeren Anoden infolge verstärkter Deckschichtbildung keine Schwierigkeiten einstellen, wurden mit dem Rotmetall und zwei anderen Kupferlegierungen mit 20 und 10% Pb noch Dauerversuche in größerem Maßstabe unternommen. Dabei wurde gleichzeitig untersucht, ob in den nitrathaltigen Elektrolyten durch irgendwelche Maßnahmen Verbesserungen des Verfahrens im besonderen durch überlagerten Wechselstrom erzielt werden könnten. Da es aber zu weit führen würde, im einzelnen darüber zu berichten, sollen die Ergebnisse nur im allgemeinen erwähnt werden.

1. Versuchsanordnung.

a. Als elektrolytische Zelle diente eine im lichten 30 cm lange, 23 cm breite und 23 cm tiefe Steingutwanne. Die verwendeten Anoden wurden in der im Großbetriebe üblichen, mit Ohren ausgestatteten Gestalt gegossen; ihre eintauchende beiderseitige Oberfläche betrug 4 dm². Als Kathoden dienten auf elektrolytischem Wege hergestellte Kupferbleche von gleicher Größe, die von Mutterblechen abgezogen waren. Um die Stromdichte auf beide Seiten der jeweils angewendeten Anode gleichmäßig zu verteilen, wurde beiden Anodenflächen gegenüber je eine Kathode im Abstande von 3 cm eingehängt. Zur Bewegung der Lauge wurde auch hier wieder ein von einem Motor gedrehter Schraubenflügel aus Glas verwendet.

b. Als Stromquelle dienten ein von der Helmholtzgesellschaft zur Verfügung gestellter Gleichstromnebenschluß-Generator mit einer Höchstleistung von 32 A bei 4 V und ein Einphasen-Wechselstromgenerator mit einer Höchstleistung von 35 A bei 4,4 V und einer Frequenz von 50 Perioden/s, die beide durch ein Schaltpult mit Anlassern und Regulierwiderständen hintereinander oder einzeln geschaltet und reguliert werden konnten. Außerdem wurde vor die Elektrolyse noch ein Schiebewiderstand für 25 A und etwa 2 Ohm eingebaut.

c. Zur Messung der Stromstärken sind auf dem Schaltpult ein Drehspul- und ein Dreheiseninstrument hinterein-

andergeschaltet angebracht. Das Drehspulamperemeter spricht nur auf Gleichstrom an, während der Wechselstrom ohne Ablenkung des Zeigers hindurchgeht. Der Dreheisenstrommesser zeigt dagegen beide Stromarten an, und zwar wird die effektive Stromstärke des Wechselstromes gemessen. Um nun einen asymmetrischen Wechselstrom mit der Gleichstromstärke ig und der effektiven Wechselstromstärke iw einzustellen, muß man zunächst die Summenstromstärke is $= \sqrt{ig^2 + iw^2}$ berechnen. Dann stellt man am Drehspulinstrument die Gleichstromstärke ig und am Dreheiseninstrument die Summenstromstärke is ein. Zur Bestimmung der Strommenge wurde vor die Kupferelektrolyse ein Kupfercoulometer mit 2 Anoden und einer Kathode von je 4 dm^2 beiderseitiger Oberfläche in den Stromkreis geschaltet. Die Badspannung des Wecheslstromes wurde nicht gemessen, sondern nur die des Gleichstromes mit einem Präzisionsdrehspulinstrument.

2. Maßnahmen zur weiteren Verminderung der Passivitätserscheinungen in dem nitrathaltigen Elektrolyten.

In dem mit einer Lauge von ½ normalem Salpetersäuregehalt ausgeführten Versuch 7a stieg die Badspannung bei einer Stromdichte von 200 A/m^2 nach Verlauf von 172 Minuten plötzlich in die Höhe, um ebenso schnell wieder zu fallen. Es wurde nun untersucht, ob es unter Verwendung dieses Elektrolyten außer der Erhöhung des Salpetersäuregehaltes noch andere Möglichkeiten gibt, um die Anodenlöslichkeit zu begünstigen. Die Stromdichte von 200 A/m^2 wurde dabei stets beibehalten, die bei einer Anodenoberfläche von 0,04 m^2 einer Stromstärke von $200.0{,}04 = 8$ A entspricht.

a. Als erstes Mittel zur Beseitigung übermäßig starker Deckschichten wurde noch einmal überlagerter Wechselstrom angewendet. Da die Wechselstromstärke um etwa 10% größer sein soll als die Gleichstromstärke von 8 A, wurde sie mit 9 A angenommen. Die Summenstromstärke ist dann $\sqrt{8^2 + 9^2} = 12$ A.

Der Versuch zeigte nun, daß der Wechselstrom zwar einen Einfluß ausübt, doch ist dieser sehr gering. Ein plötzliches starkes Steigen der Badspannung und darauffolgendes Fallen trat auch hier ein, nur lag der höchste erreichte Punkt

etwa ½ V tiefer als ohne Verwendung von Wechselstrom. Bei den Legierungen mit niedrigerem Bleigehalte konnte dagegen das wellenartige Steigen und Fallen der Badspannung durch überlagerten Wechselstrom vollständig beseitigt werden. Der Erfolg ist indessen nicht so bedeutend, daß die Verwendung von überlagertem Wechselstrom für die Verarbeitung von Rotmetall im Großbetriebe zu empfehlen wäre, da ja zur Erzeugung dieses Stromes etwa die gleiche Energie aufzuwenden ist, wie für den Gleichstrom. Es wurden auch Versuche mit Wechselströmen angestellt, die die doppelte Stromstärke besaßen wie der Gleichstrom, und mit solchen, die nur eine Frequenz von 30 Perioden/s aufwiesen. Die Ergebnisse waren aber nicht besser. Dieser Weg wurde daher aufgegeben.

b. Infolge der durch den überlagerten Wechselstrom hervorgerufenen Stromumkehr findet eine Unterbrechung des elektrolytischen Vorganges statt. Es lag daher die Vermutung nahe, daß in solchen Fällen, wo ein allmähliches Steigen der Badspannung zu beobachten war, eine einfache Unterbrechung des Stromes einen länger andauernden Rückgang der Spannung hervorrufen könnte. Diese Annahme bestätigte sich. Wenn in dem mehrfach erwähnten Elektrolyten mit ½ normaler Salpetersäure die Spannung bis zu irgend einem Punkte gestiegen und während einer eingelegten Pause von 1 bis 2 Minuten allmählich auf null gefallen war, setzte sie nach Fortsetzung der Elektrolyse nicht bei dem vorher erreichten Höchstwerte, sondern beim Anfangswerte ein, um fast ebenso langsam anzusteigen wie zu Beginn. Von dieser Erscheinung ließe sich im Großbetriebe Gebrauch machen, wenn durch eine automatische Schaltvorrichtung jeweils eine Pause von etwa 1 Minute eingelegt würde, nachdem die Badspannung einen bestimmten Betrag — etwa 0,35 V — erreicht hat, der noch als wirtschaftlich angesehen werden kann.

c. Die gleiche Wirkung wie die Stromunterbrechung hat auch eine Erschütterung der Anode. Durch 20 bis 30 leichte Hammerschläge gegen ein Anodenohr sank die Spannung bei fortgesetzten Stromdurchgang ruckweise nahezu bis auf die Anfangsspannung. Im Großbetriebe müßten die Erschütterungen der Anoden durch eine maschinell angetriebene Klopfvorrichtung bewirkt werden, die Gewähr dafür bietet, daß ein Aufrühren des Anodenschlammes vermieden wird.

d. Ein verhältnismäßig einfaches Mittel zur Senkung der Badspannung, von dem auch in den meisten Elektrolysen Gebrauch gemacht wird, ist die Erwärmung des Elektrolyten. Die Lauge mit ½ normaler Salpetersäure wurde daher auf 55 bis 60° erwärmt. Dabei stellte sich die Badspannung auf 0,17 V ein; aber gleichzeitig fiel auch die Stromausbeute auf 87,1%. Dieser Nachteil muß hauptsächlich dem lösenden Einfluß der erwärmten Salpetersäure auf das Kathodenkupfer zugeschrieben werden.

Es wurde deshalb ein Elektrolyt mit geringerem Salpetersäuregehalt hergestellt. Er hatte folgende Zusammensetzung: n $CuSO_4$, 15/8 n H_2SO_4, 1/8 n HNO_3. Bei einer Erwärmung auf 50° stellte sich die Badspannung auf 0,2 V ein, und die Stromausbeute betrug 96,05%. Das Kathodenkupfer war vollkommen bleifrei und von vorzüglicher Beschaffenheit. Das erzeugte Bleisulfat war chemisch rein.

Unter diesen ausgezeichneten Bedingungen läßt sich das Rotmetall mit großem Nutzen verarbeiten. Weil nun im Großbetriebe die Kontakte nicht so sauber zu halten sind wie bei einem Einzelversuch, wird sich die Badspannung dort zwischen 0,25 und 0,3 V bewegen. Es würde daher derselbe Kraftverbrauch stattfinden wie bei der elektrolytischen Kupferraffination.

Schluß.

Auf Grund der angeführten Versuche kommt eine Verarbeitung des Rotmetalles mit asymmetrischem Wechselstrom nicht in Frage. Wohl aber ließe es sich bei Zimmertemperatur in einem Elektrolyten verarbeiten, der aus einer normalen Lösung von Kupfersulfat, freier Schwefelsäure und Salpetersäure besteht. Außerdem könnte auch ein Elektrolyt zur Verwendung kommen, der n $CuSO_4$, 3/2 n H_2SO_4 und 1/2 n HNO_3 enthält. Dann müßten aber nach bestimmten Zeitabschnitten Stromunterbrechungen eingeführt werden. Statt dessen würde jedoch besser eine automatische Klopfvorrichtung verwendet, die leichte Schläge auf die Anode ausführt, weil damit kein Zeitverlust verbunden ist. Am besten bewährt sich aber eine Erwärmung des Elektrolyten auf 50° C bei Verwendung einer Lauge, die folgendermaßen zusammengesetzt ist: n $CuSO_4$, 15/8 n H_2SO_4, 1/8 n HNO_3. Der Kraftverbrauch ist dann der gleiche wie für die elektrolytische Kupferraffination.

Literaturverzeichnis.

1. *F. Foerster*, Elektrochemie wässeriger Lösungen, Leipzig, J. A. Barth, 1915.
2. *G. Grube*, Grundzüge der theoretischen und angewandten Elektrochemie, Dresden und Leipzig, Th. Steinkopff 1930.
3. *E. Müller*, Elektrochemisches Praktikum, Dresden und Leipzig, Th. Steinkopff 1924.
4. *V. Tafel*, Lehrbuch der Metallhüttenkunde, Leipzig, S. Hirzel 1927 und 29.
5. *Heycock und Neville*, Philosophical Transactions of the Rocal Society, London Ser.A. 1897 Vol. 189.
6. *E. Wohlwill*, Ueber Goldscheidung auf elektrolytischem Wege. Z. f. Elektrochem. 4 (1898) S. 379—383, 402—409, 421—423.
7. *J. Allmand und S. Puri*, The effect of superposed alternating current on the anodic solution of gold in hydrochlorid acid. Transactions of the Faraday Society 21 (1925) S. 1—16.
8. *D.R.P.* Nr. 207555 Kl. 40 c Gr. 7 Norddeutsche Affinerie Aktiengesellschaft in Hamburg.
9. *D.R.P.* Nr. 317146 Kl. 40 c Gr. 1 Siemens & Halske Aktiengesellschaft Siemensstadt bei Berlin.

Vorstehende Arbeit wurde im Institut für Metallhüttenkunde der Technischen Hochschule Breslau ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. Ing. Viktor Tafel für die Förderung der Arbeit meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Ferner bin ich der Helmholtz-Gesellschaft zur Förderung der physikalisch-technischen Forschung in Düsseldorf, die mir das notwendige Maschinenaggregat mit Schaltpult zur Verfügung stellte, zu großem Danke verpflichtet.

Lebenslauf.

Ich wurde am 18. Juli 1881 als Sohn des Fabrikbesitzers Otto Kühle zu Oschersleben geboren. Nach abgelegter Reifeprüfung an der Oberrealschule zu Magdeburg studierte ich in Berlin, Straßburg und Clausthal, wo ich die Vor- und Schlußprüfung für das Diplomexamen in der Fachrichtung der Metallhüttenkunde „mit Auszeichnung" bestand. Ich erhielt darauf eine Stelle als Assistent im Institut für Metallhüttenkunde an der Bergakademie Clausthal. In den Jahren 1911 bis 1926 bekleidete ich mehrere Stellen als Betriebsleiter, Direktor und Vorstandsmitglied verschiedener Kupfer- und Bleihütten. Während des ganzen Krieges befand ich mich als Beobachtungsoffizier, Batterieführer und Adjutant der schweren Artillerie an der Front. Seit 1. April 1926 bin ich als Dozent für Elektrometallurgie, Metallhüttenkunde und Probierkunde sowie als wissenschaftlicher Oberassistent im Institut für Metallhüttenkunde der Technischen Hochschule Breslau tätig.